

534,439

Rec'd PCT/PTO 10 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/046241 A1

(51)国際特許分類7: C08L 23/00, C08K 5/1575, 5/435

(YAMANAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒871-8550 福岡県 築上郡 吉富町大字小祝955番地 株式会社エーピーアイコーポレーション内 Fukuoka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/013208

(74)代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒530-0003 大阪府 大阪市 北区堂島2丁目1番27号 桜橋千代田ビル 5階 Osaka (JP).

(22)国際出願日: 2003年10月15日 (15.10.2003)

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SG, SY, TJ, TM, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(25)国際出願の言語: 日本語

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願 2002-369016
2002年11月15日 (15.11.2002) JP

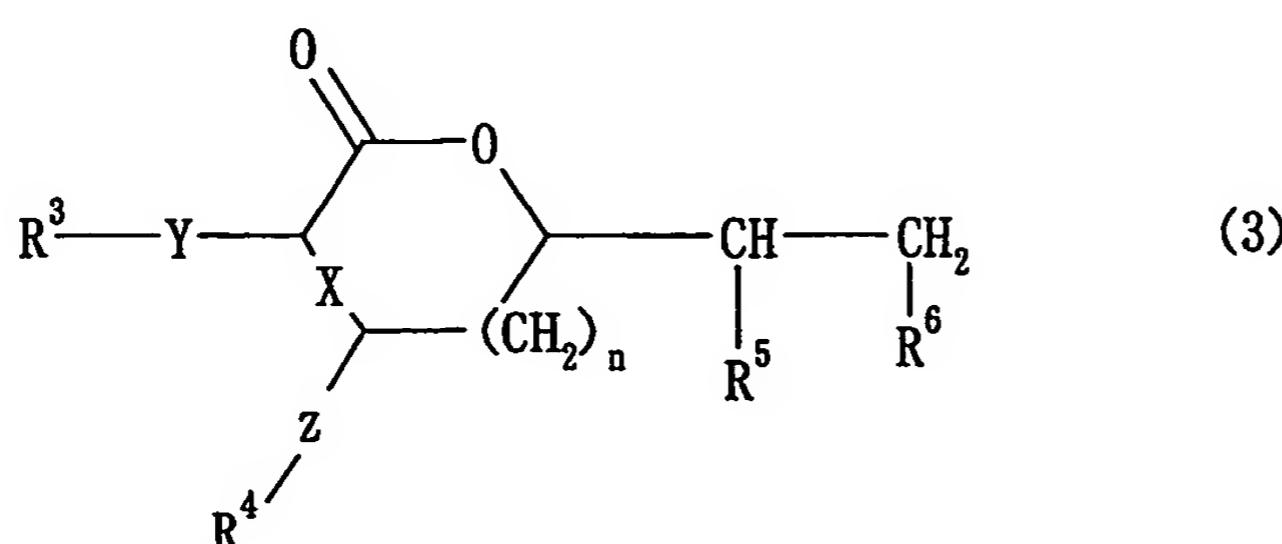
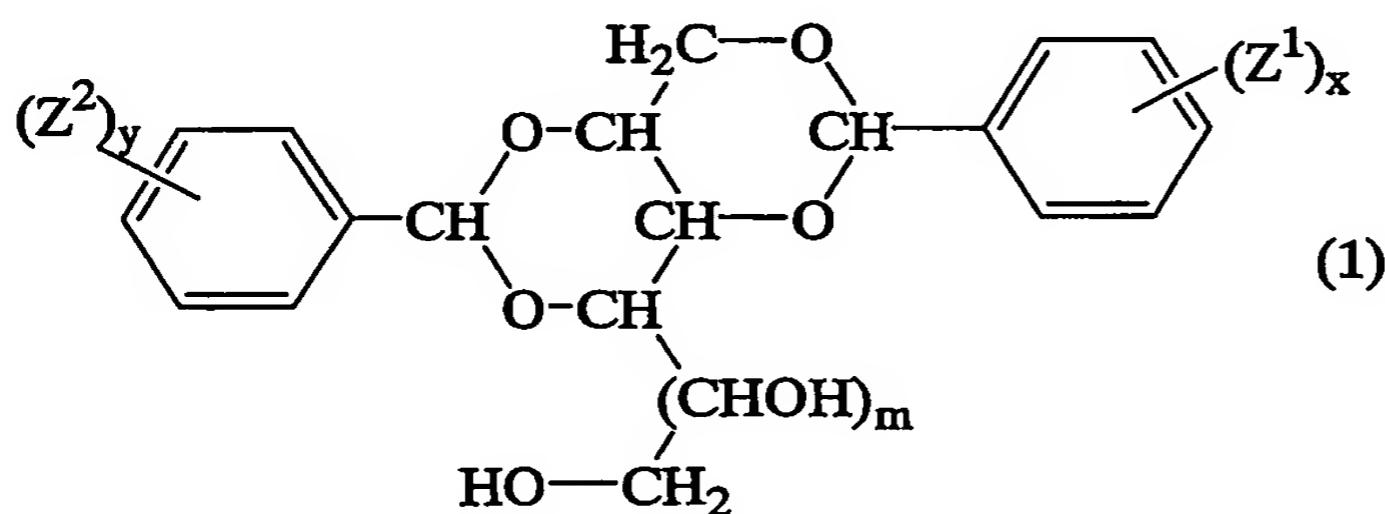
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社エーピーアイコーポレーション (API CORPORATION) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町二丁目4番9号 Osaka (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 堀江 松一 (HORIE, Shoichi) [JP/JP]; 〒871-8550 福岡県 築上郡 吉富町大字小祝955番地 株式会社エーピーアイコーポレーション内 Fukuoka (JP). 山中 猛

[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION CONTAINING DIACETAL

(54)発明の名称: ジアセタールを含むポリオレフィン系樹脂組成物



(57) Abstract: A process by which a polyolefin resin composition with excellent transparency is obtained and which has excellent profitability and is easy; and a polyolefin resin composition which, even when molded at a low temperature, hardly generates white spots thought to be insoluble particles of a diacetal, while retaining the intact transparency imparted by the diacetal. A clarifier for polyolefin resins which comprises a combination of an acetal compound represented by the general formula (1) with a specific amount of a modifier represented by the general formula (2) or (3) is used. Thus, white spots thought to be insoluble particles of the diacetal compound can be significantly diminished.

WO 2004/046241 A1

[続葉有]



規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SG, SY, TJ, TM, TN, TT, UA, UZ, VC, VN, YU, ZA, ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,

GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

- USのみのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

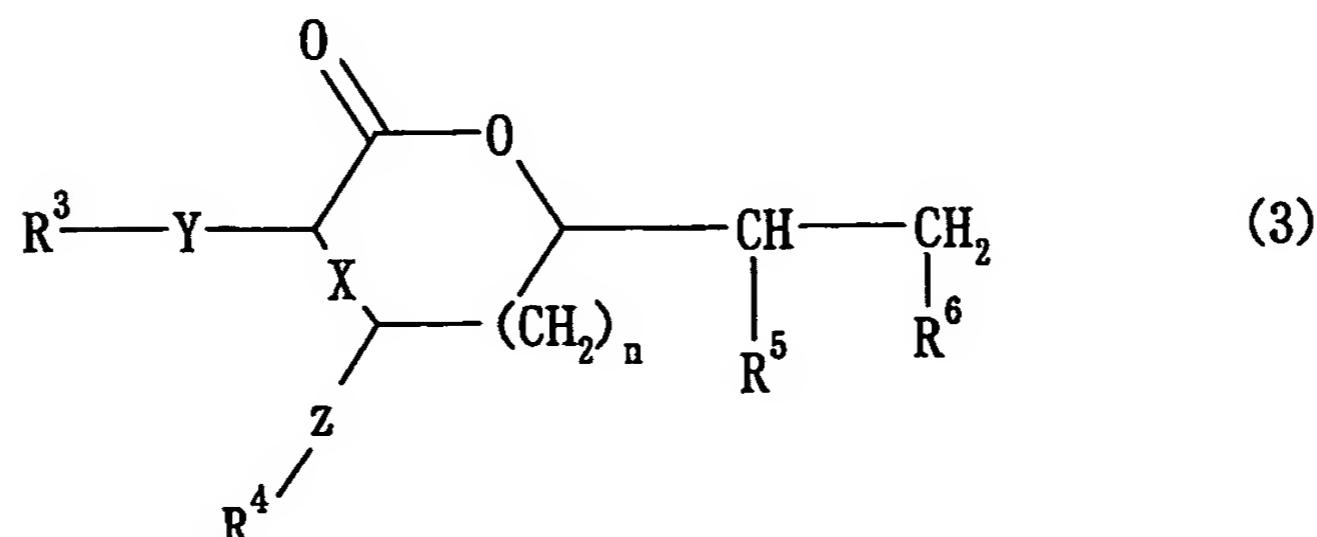
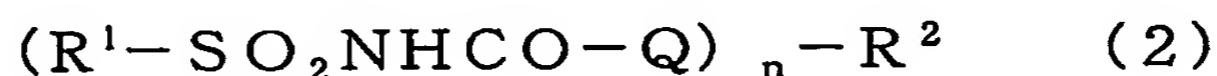
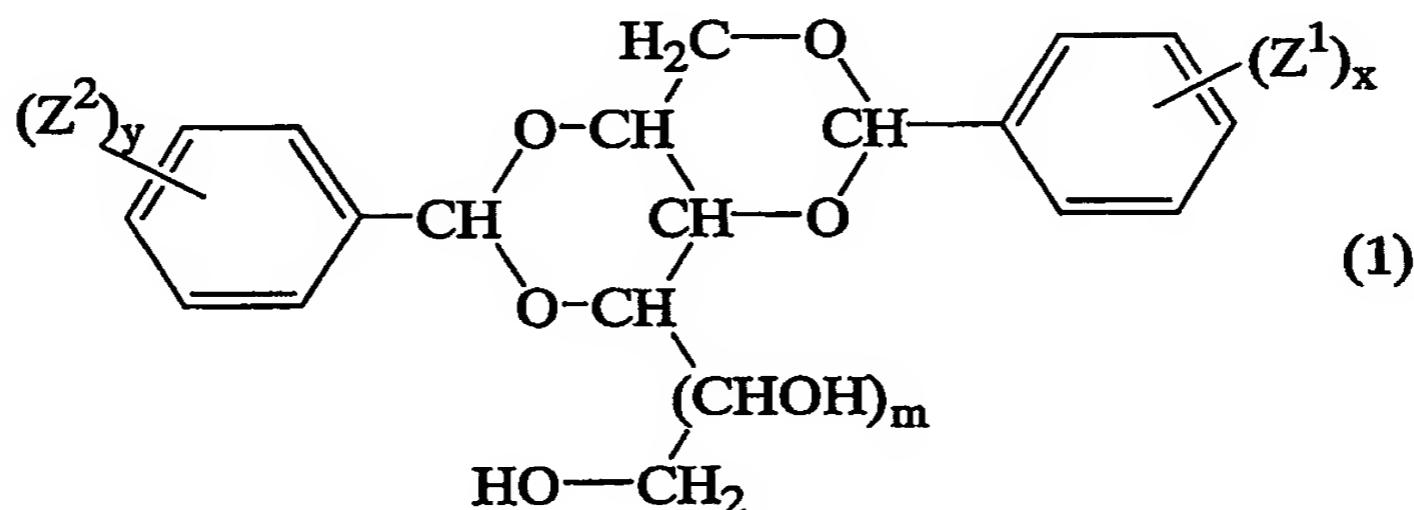
添付公開書類:

- 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を得る方法において、経済性に優れ、製造も容易な方法であって、低温度での成形加工においても本来のジアセタール類による透明性を損なうことなく、ジアセタール類の不溶解部分と考えられる白点がほとんど生じないポリオレフィン系樹脂組成物を提供することであり、ポリオレフィン系樹脂の透明化剤として、一般式(1)で表されるアセタール類に、一般式(2)または一般式(3)で示される改質剤を特定量併用することにより、ジアセタール類の不溶解部分と考えられる白点を大幅に減少させることができる。



明細書

ジアセタールを含むポリオレフィン系樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、スルホンアミド化合物、アスコルビン酸およびその誘導体などの改質剤から選ばれる一種を含有し、融点が低いジアセタール組成物を含有してなるポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

10 背景技術

近年、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン樹脂に対する透明化剤として、ジアセタール化合物が多用されている。これらのジアセタール化合物は、ポリオレフィン系樹脂に溶解して、初めてその機能である透明性を樹脂に付与できるものである。

15 しかし、一般にジアセタール類の融点が高いため、不溶解部分が白点となり、樹脂の商品価値を損なうというトラブルも発生しやすい。

ジアセタール類の融点以上の高温で樹脂に溶解させる方法もあるが、ジアセタール類は長時間、高温下で取り扱われると熱分解を生じ、異臭を発生するため好ましくない。

20 特開平6-145431号公報（対応U.S.P.5198484）には、ジアセタール類を非常に細かい粒子にして、樹脂中への分散性を高める方法が記載されているが、ジアセタール類を非常に細かい粒子にするためには、特殊な粉碎機を必要とする上に、粉塵による作業者への悪影響が懸念される。

また、特再平11-818108号公報（対応U.S.P.6245843）には、低温成形の可能なポリオレフィン樹脂透明化剤として、ジベンジリデンソルビトール類（ジアセタール類）に、中性ないし弱酸性の一価有機酸等のバインダ

ーが、粒状ないし粉末状ジベンジリデンソルビトール類の粒子の表面および内部に均一に分布している組成物が示されている。

しかしながら、この方法では、ポリオレフィン樹脂の透明化剤として使用する場合には、ジベンジリデンソルビトール類の纖維状結晶を、有機溶媒等を用いて膨潤させ、バインダーが均一に分散している組成物を事前に作製した後に、ポリオレフィン樹脂に添加しなければならず、経済性に優れた方法であるとは言いがたい。

特許第3343754号明細書には、ジベンジリデンー多価アルコール誘導体に脂肪族カルボン酸アミドおよび／または芳香族カルボン酸アミドを混和或いは被覆することにより、該ジベンジリデンー多価アルコール誘導体の融点を低下させ、低温でのポリオレフィン樹脂加工時においても未溶解の該ジベンジリデンー多価アルコール誘導体に起因すると考えられる白点の発生を抑制することを目的とした透明化剤組成物が開示されている。

しかしながら、この透明化剤組成物をポリオレフィン樹脂の透明化剤として使用する場合、該脂肪族カルボン酸アミドおよび／または芳香族カルボン酸アミドをエチルアルコール等の溶媒に溶解し、該ジベンジリデンー多価アルコール誘導体と混和或いは被覆した後、用いた溶媒を除去する必要があるため、経済性に優れた方法とは言いがたかった。

また、脂肪族カルボン酸アミドは、ポリオレフィン樹脂加工時の滑剤としても使用されることもある滑剤効果を有する化合物であるため、加工時の滑性が強くなりすぎる等の問題もあった。

透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を得る方法において、経済性に優れ、製造も容易な方法であって、低温度での成形加工においても白点がほとんど生じない、透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が求められているのが現状である。

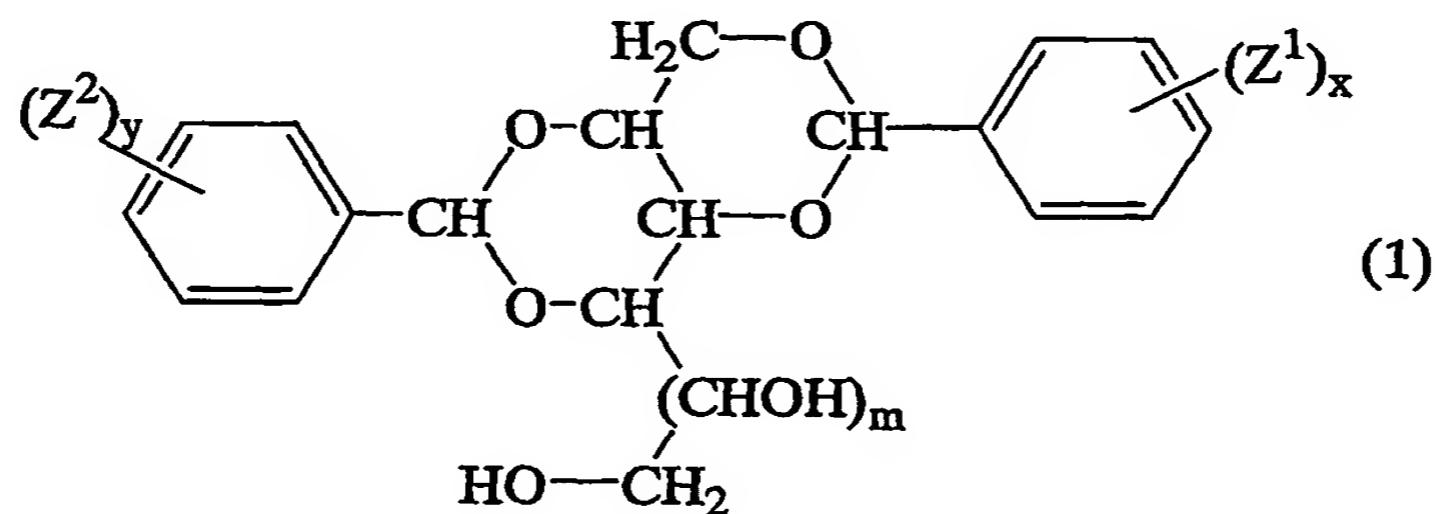
発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を得る方法において、経済性に優れ、製造も容易な方法であって、低温度での成形加工においても本来のジアセタール類による透明性を損なうことなく、
5 ジアセタール類の不溶解部分と考えられる白点がほとんど生じないポリオレフィン系樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ポリオレフィン系樹脂の透明化剤として、ジアセタール類を使用する際に、改質剤を併用するとその改質効果により、ジアセタール類の不溶解部分と考えられる白点を
10 大幅に減少させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

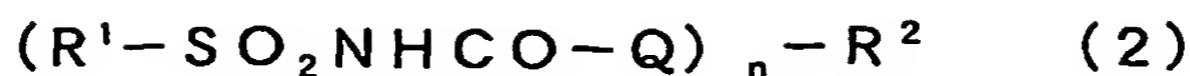
すなわち、本発明は、

(1) (a) ポリオレフィン系樹脂と、(b) 一般式 (1)



(式中、 Z^1 および Z^2 は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、ニトロ基およびアミド基からなる群より選択される少なくとも一種の原子または 1 個の有機基を示す。 x および y は、1 ~ 5 を表し、 m は、0 または 1 を表す。)
15 で表される少なくとも一種のジアセタール類と、(c) 改質剤から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物、

20 (2) 改質剤が、一般式 (2)

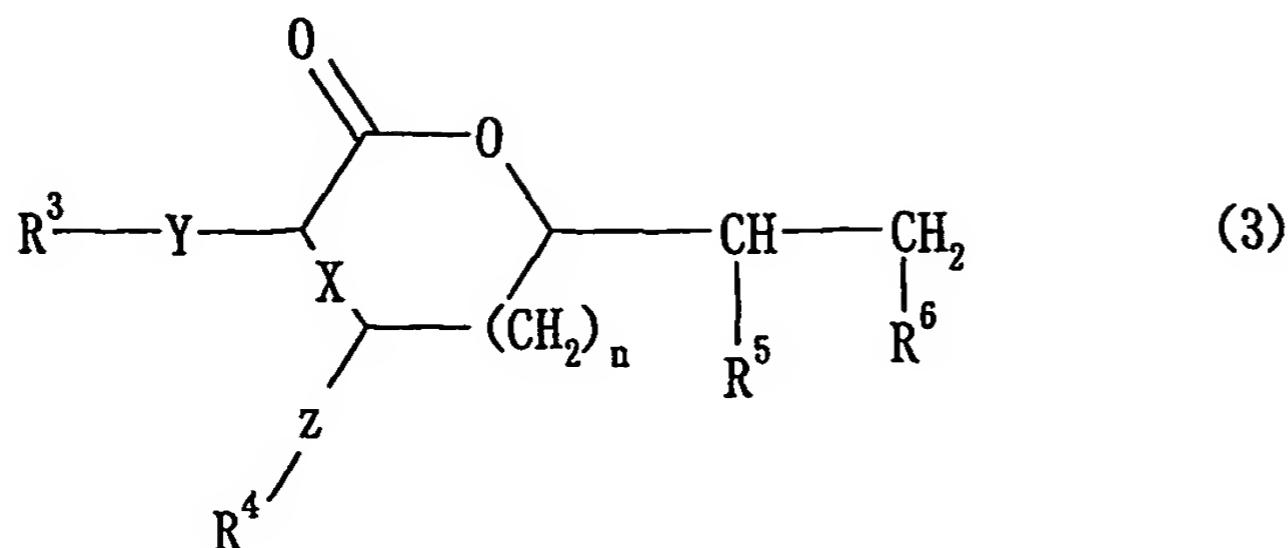


(Qは、直接結合、-O-または-NH-を示し、nは1または2を示し、R¹によって示される基は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基

5 で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基を示し、R²によって示される基は、nが1の場合には、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、nが2の場合には、炭素数2～18のアルキレン基、炭素数7～9のフェニルアルキレン基、炭素数5～8のシクロアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキレン基、フェニレン基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニレン基を示し、R¹とR²が芳香環のいずれかの位置と結合し環を形成していてもよい。)で表されるスルホンアミド化合物から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とする上記(1)記載のポリオレフィン系樹脂組成物、

20 (3)スルホンアミド化合物が、N-ペンゾイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、N-フェニルアセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、N-ペンゾイル-メタンスルホンアミド、O-ペンゾイックスルフィミド(サッカリン)、N-(2-メチルフェノキシカルボニル)-4-メチルベンゼンスルホンアミド、1,2-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルアミノ)エタンおよび1,4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルオキシメチル)ベンゼンから選ばれる少なくとも一種である上記(2)記載のポリオレフィン系樹脂組成物、

25 (4)改質剤が、一般式(3)



(式中、X、Y、Zは単結合または二重結合を示し、nは0または1を示し、R³、R⁴は、それぞれ独立して、酸素、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示し、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とする上記(1)記載の

5 ポリオレフィン系樹脂組成物、
10 (5) 一般式(3)で表される化合物が、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、アスコルビン酸パルミチン酸エステル、D-グルコノ-1,5-ラクトン、D-ガラクトノ-1,4-ラクトンから選ばれる少なくとも一種である上記(4)記載のポリオレフィン系樹脂組成物、

15 (6) 一般式(1)で表される少なくとも一種のジアセタール、および改質剤から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とするジアセタール組成物、

(7) 改質剤が、一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする上記(6)記載のジアセタール組成物、
20 (8) 改質剤が一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする上記(6)記載のジアセタール組成物、

(9) 改質剤の配合量が、ジアセタール組成物100重量部に対して、0.4～2.0重量部であることを特徴とする上記(6)記載のジアセタール組成物、および

（10）ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、上記（6）記載のジアセタール組成物を0.05～5重量部含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物、
である。

本発明のポリオレフィン系樹脂としては、 α -オレフィンのホモポリマーおよびコポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、1, 2-ポリブタジエンおよびエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-塩化ビニルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー等が挙げられる。

本発明のジアセタールとしては、1, 3:2, 4-ジペンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-(2, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリ

デン-2, 4-(3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-(3, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、
5 1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物若しくは1, 3:2, 4-ジベンジリデンキシリトール、1, 3:2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン) キシリトール、1, 3:2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン) キシリトール、1, 3:2, 4-ジ(p-クロルベンジリデン) キシリトール、1, 3:2, 4-ビス(2, 4-ジメチルベンジリデン) キシリトール、1, 3:2, 4-ビス(3, 4-ジメチルベンジリデン) キシリトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンキシリトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンキシリトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-エチルベンジリデンキシリトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンキシリトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンキシリトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-(2, 4-ジメチルベンジリデン) キシリトール、1, 3-(2, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンキシリトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(3, 4-ジメチルベンジリデン) キシリトール、1, 3-(3, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンキシリトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンキシリトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンキシリトール、1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンキシリトール、1, 3-p-クロルベンジリデンキシリトール、

デン-2, 4-p-メチルベンジリデンキシリトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物等が例示され、特に好ましくは、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール（以下、DBSともいう。）、1, 3:2, 4-ジ（p-メチルベンジリデン）ソルビトール（以下、MBSともいう。）、1, 3:2, 4-ジ（p-エチルベンジリデン）ソルビトール（以下、EBSともいう。）、1, 3:2, 4-ビス（3, 4-ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以下、3, 4-DMBSともいう。）、1, 3:2, 4-ジベンジリデンキシリトール等が挙げられる。これらはそれぞれ単独または二種以上を適宜組み合わせて使用される。

また、本発明におけるジアセタール組成物には、ジアセタールの他にモノアセタール、トリアセタール等も含んでいてもよく、これらはそれぞれ単独または二種以上を含んでいてもよい。

本発明におけるジアセタールの使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部が好ましく、特に0.1～1重量部が好ましい。0.05重量部より少なければ、透明性改良効果がほとんど見られず、5重量部よりも多いと、効果が頭打ちになるだけでなく、製品も高価になり、好ましくない。また、製品が着色する恐れもある。

本発明の改質剤とは、ジアセタールの融点を低下させ、ポリオレフィン系樹脂の白点を防止、減少させるものをいい、一般式（2）および（3）で表される化合物を指す。

一般式（2）で表される本発明の化合物中、Qは、直接結合、-O-または-NH-を示し、nは1または2を示し、R¹によって示される基は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基を示し、R²によって示される基は、nが1の場合には、水素原子、炭素数1

～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、nが2の場合には、炭素数2～18のアルキレン基、炭素数7～9のフェニルアルキレン基、炭素数5～8のシクロアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキレン基、フェニレン基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニレン基を示し、R¹とR²が芳香環のいずれかの位置と結合し環を形成していてもよい。

一般式(2)により表される化合物の具体例としては、

10 N-アセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-ベンゾイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-フェニルアセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-ステアロイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-ベンゾイル-メタンスルホンアミド、
15 O-ベンゾイック スルフィミド(サッカリン)、
N-エトキシカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-フェノキシカルボニル-ベンゼンスルホンアミド、
N-フェニルエトキシカルボニル-メタンスルホンアミド、
N-ブトキシカルボニル-ベンゼンスルホンアミド、
20 N-プロピルアミノカルボニル-ベンゼンスルホンアミド、
N-フェニルアミノカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-ステアリルアミノカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
N-ラウリルアミノカルボニル-メタンスルホンアミド、
1, 4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニル)ブタン、
25 1, 4-ビス(ベンゼンスルホニルアミノカルボニル)ベンゼン
1, 2-ビス(ベンゼンスルホニルアミノカルボニルオキシ)エタン、

1, 3-ビス(メタンスルホニルアミノカルボニルオキシメチル)ベンゼン、
1, 6-ビス(ベンゼンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ヘキサン、
N-アセチルベンジルスルホンアミド、
N-ベンゾイル-シクロヘキシルスルホンアミド、
5 N-フェニルアミノカルボニル-4-メチルシクロヘキシルスルホンアミド、
N-シクロヘキシルオキシカルボニル-ベンゼンスルホンアミド、
N-(4-メチルシクロヘキシル)アミノカルボニル-4-メチルベンゼン
スルホンアミド、
10 N-(2-メチルフェノキシカルボニル)-4-メチルベンゼンスルホンア
ミド、
N-シクロヘキシルアミノカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、
1, 2-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルアミノ)エ
タン、
15 1, 4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルオキシメチ
ル)ベンゼン等、
が挙げられる。特に好ましくは、N-ベンゾイル-4-メチルベンゼンスルホ
ンアミド、N-フェニルアセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、N-
ベンゾイル-メタンスルホンアミド、O-ベンゾイックスルフィミド(サッ
カリン)、N-(2-メチルフェノキシカルボニル)-4-メチルベンゼンスル
20 ホンアミド、1, 2-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニル
アミノ)エタンおよび1, 4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカ
ルボニルオキシメチル)ベンゼンであり、とりわけサッカリンが好ましい。サ
ッカリンは、融点(226~230℃)が高く、分解し難く、また食品添加物
であるため、食品に接触する樹脂に対して衛生、安全性の面で優れている。
25 これらは、それぞれ単独または二種以上を適宜組み合わせて使用される。
本発明に用いられる一般式(2)により表される化合物は、「ジャーナル・オ

ブ・ケミカル・ソサエティ (Journal of Chemical Society)、第110-112頁 (1948年)」に記載の方法に準じて合成できる。

一般式 (3) で表される本発明の化合物中、X、Y、Zは単結合または二重結合を示し、nは0または1を示し、R³、R⁴は、それぞれ独立して、酸素、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示し、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。

なお、Xが単結合でYおよびZが二重結合の場合、R³およびR⁴は酸素を示す。Xが二重結合でYおよびZが単結合の場合、R³およびR⁴は水酸基、その水酸基と無機酸 (例えばリン酸、ポリリン酸、硫酸など) もしくは有機酸 (例えばパルミチン酸、ステアリン酸など) とのエステル基、その水酸基と糖 (例えばグルコース、ガラクトースなど) との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。

一般式 (3) により表される化合物としては、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、アスコルビン酸-2-リン酸エステル、アスコルビン酸-3-リン酸エステル、アスコルビン酸-6-リン酸エステル、アスコルビン酸-2-ポリリン酸エステル、アスコルビン酸-2-硫酸エステル、アスコルビン酸-3-硫酸エステル、アスコルビン酸-6-硫酸エステル、アスコルビン酸パルミチン酸エステル (例えばアスコルビン酸-2-パルミチン酸エステル、アスコルビン酸-6-パルミチン酸エステル)、アスコルビン酸-2-ステアリン酸エステル、アスコルビン酸-6-ステアリン酸エステル、アスコルビン酸-2, 6-ジパルミチン酸エステル、2-O- α -D-グルコ

ピラノシルアスコルビン酸、6-O- β -D-ガラクトピラノシルーアスコルビン酸、D-グルコノ-1,5-ラクトン、D-ガラクトノ-1,4-ラクトン等が挙げられる。好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、アスコルビン酸パルミチン酸エステル、D-グルコノ-1,5-ラクトン、D-ガラクトノ-1,4-ラクトンである。これらは、それぞれ単独または二種以上を適宜組み合わせて使用される。

本発明における改質剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.0002~1重量部が好ましく、特に0.0004~0.2重量部が好ましい。0.0002重量部より少なければ、白点の防止効果がほとんど見られず、1重量部よりも多いと、効果が頭打ちになるだけでなく、製品も高価になり、好ましくない。また、製品が着色する恐れもある。

改質剤から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むジアセタール組成物を得る方法としては、改質剤の粉末とジアセタールの粉末を混和すればよい。緊密に混和する場合には、改質剤を、例えば、メタノール、エタノールのようなアルコールの如き適当な溶媒に溶解し、該ジアセタールの粉末または該ジアセタールの適当な溶媒または分散液と混合し、次いで溶媒または液体媒体を蒸発または適当な手段で分離すればよい。

特許第1517238号明細書に開示されている方法のように、ジアセタールの粉末表面に改質剤を被覆してもよい。

更に特再平11-818108号公報（対応U.S.P. 6245843）に開示されている方法のように、ジアセタールの粒子中に改質剤を均一に分散させてよい。

本発明のジアセタール組成物は、ジアセタール100重量部に対して、改質剤を0.4~2.0重量部の割合で混合される必要がある。好ましくは、改質剤を0.5~1.0重量部である。0.4重量部以下の場合には、融点降下の効果が小さく、2.0重量部よりも多いと、融点降下の効果が頭打ちとなるだけでな

く、製品も高価になり、好ましくない。

本発明のジアセタール組成物には、上記改質剤に加えて、滑剤、帯電防止剤、中和剤ないし安定剤、ポリマーなどを本発明の効果を損なわぬ範囲で添加することができる。

上記滑剤としては、流動パラフィンなどの脂肪族炭化水素、ステアリン酸などの高級脂肪酸（炭素数8～22）、ステアリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール（炭素数8～22）、ポリグリコール、ステアリン酸ステアリルなどの高級脂肪酸（炭素数8～22）と高級脂肪族1価アルコール（炭素数8～22）とのエステル、ステアリン酸アミド、N, N-エチレンビスステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸（炭素数8～22）アマイドなどが挙げられる。

上記中和剤ないし安定剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウムなどの金属石鹼、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系化合物、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン化合物、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリルなどのイオウ化合物などが挙げられる。

上記帯電防止剤としては、プロピレングリコールモノステアレートなどのプロピレングリコール脂肪酸（炭素数8～22）エステル、ペンタエリスリトルモノオレエートなどのペンタエリスリトル脂肪酸（炭素数8～22）エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン（4～50モル）アルキル（炭素数12～22）エーテル、ポリオキシエチレン（4～50モル）ジスチレン化フェニルエーテル、ソルピタンジステアレートなどのソルピタン脂肪酸（炭素数4～22）モノ、ジ、トリおよびテトラエステル、ポリオキシエチレンソルピタントリステアレートなどのポリオキシエチレン（4～50モル）ソルピタン脂肪酸（炭素数4～22）エステル、ステアリン

酸モノグリセライドなどのグリセリン脂肪酸（炭素数8～22）モノ、ジおよびトリエステル、ポリエチレングリコールモノラウレートなどのポリエチレングリコール（4～50モル）脂肪酸（炭素数8～22）エステル、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル（炭素数12～22）硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレン（4～50モル）アルキル（炭素数12～22）エーテル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキル（炭素数12～22）ベンゼンスルホン酸塩、アルキル（炭素数12～22）ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が挙げられる。

上記ポリマーとしては、分子量1万以下のポリエチレンや、ポリプロピレン、或いは水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、エチレン-プロピレンゴム、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂に対するジアセタール組成物の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、ジアセタール組成物0.05～5重量部が好ましく、特に0.1～1重量部が好ましい。0.05重量部より少なければ、透明性改良効果がほとんど見られず、5重量部よりも多いと、効果が頭打ちになるだけでなく、製品も高価になり、好ましくない。また、製品が着色する恐れもある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を調製するには、一般式（1）で表されるジアセタール類と改質剤をそれぞれ所定量秤量し、ポリオレフィン系樹脂に混合するか、一般式（1）で表されるジアセタール類と改質剤を混合したジアセタール組成物を所定量秤量し、ポリオレフィン系樹脂に混合すればよい。

更に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤或いはその他の添加剤をポリオレフィン系樹脂に混合してもよく、混合した後に混練してもよく、押し出し等の工程を経ることもできる。

このようにして得たポリオレフィン系樹脂組成物は、例えば、射出成形法、

押出成形法、プロー成形法等によって、白点が非常に少ない、透明性に優れた製品に成形することができる。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、合成例、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されることは言うまでもない。

実施例で使用する各略号の意味は、次のとおりである。

MBS : 1, 3 : 2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール

DBS : 1, 3 : 2, 4-ジベンジリデンソルビトール

10 EBS : 1, 3 : 2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール

3,4DMBS : 1, 3 : 2, 4-ジ(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール

合成例、実施例に示す融点、ヘーズ値（透明性）及び白点（分散性）は、以下に記載の通り評価した。

15 <融点>

島津製作所製の示差走査熱量計「DSC-60」を用いて、窒素気流下、10°C/分の速度で昇温させ、ジアセタール由来の吸熱ピーク温度を融点とした。試料を約5mg採取し、標準サンプルとしてアルミナ粉末を使用した。

<ヘーズ値(透明性)>

20 日本電色工業株式会社製ヘーズメーター（NDH2000）を用い、JIS K7105に準じて測定した。得られた数値が小さいほど透明性に優れる。

<白点（分散性）>

試験片5枚中の白点を目視にて観察し、下記の3段階で評価した。白点が少ないほど実用性に優れることを意味する。

25 ◎：肉眼的に白点がなく透明度が高い。

○：肉眼的に小さい白点が僅かに認められる。

×：肉眼的に明らかに白点が認められる。

[合成例 1] N-アセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド

攪拌装置を備えた 200 mL の四つ口フラスコに p-トルエンスルホンアミド 17.1 g とピリジン 15.8 g を仕込み、攪拌して結晶を溶解させた。この溶液に塩化アセチル 7.9 g とトルエン 20 mL を混合した溶液を滴下し、滴下終了後、80 °C で 6 時間、反応させた。反応終了後、トルエンと水を加え、水洗・分液を行い、トルエン層を濃縮した。残渣を水から再結晶すると目的の化合物が白色結晶で得られた。融点 140 °C。(化合物 1)

[合成例 2-5]

合成例 1 と同様な方法にて、一般式 (2) で表される化合物のうち、Q が直接結合、n が 1 である第 1 表に示す化合物を合成した (化合物 2~5)。

第 1 表

化合物	R ¹ -SO ₂ NHCO-R ²		
	R ¹	R ²	融点
N-ペニンジイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド (化合物 2)	メチルフェニル	フェニル	149 °C
N-フェニルアセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド (化合物 3)	メチルフェニル	ペニジル	151 °C
N-ステアロイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド (化合物 4)	メチルフェニル	C ₁₇ H ₃₅	98 °C
N-ペニンジイル-メタンスルホンアミド (化合物 5)	メチル	フェニル	154 °C

[合成例 6] N-(2-メチルフェノキシカルボニル)-4-メチルベンゼンスルホンアミド

攪拌装置を備えた200mLの四つロフラスコにp-トルエンスルホニルイソシアネート9.9gとトルエン100mLを仕込み、この溶液に2-メチルフェノール5.4gとトルエン10mLを混合した溶液を滴下した。滴下終了後、ピリジンを5滴滴下し、20℃で5時間、反応した。反応終了後、反応溶液を濃縮した。残渣をメタノール水で十分に洗浄すると目的の化合物が白色結晶で得られた。融点123℃。(化合物6)

[合成例7-10]

合成例6と同様な方法にて、一般式(2)で表される化合物のうち第2表に示す化合物を合成した(化合物7~10)。

10

第2表

化合物	R ¹ - (SO ₂ NHCO-Q) _n -R ²				
	n	Q	R ¹	R ²	融点
N-フェニルアミノカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミド(化合物7)	1	NH	メチルフェニル	フェニル	171℃
N-シクロヘキシルアミノカルボニル-4-メチルベンゼンスルホンアミドゼン(化合物8)	1	NH	メチルフェニル	シクロヘキシル	173℃
1,2-ビス(4-メチルベンゼン)スルホニルアミノカルボニルアミノエタン(化合物9)	2	NH	メチルフェニル	エチレン	198℃
1,4-ビス(4-メチルベンゼン)スルホニルアミノカルボニルオキシメチル)ベンゼン(化合物10)	2	0	メチルフェニル	1,4-キシリレン	171℃

実施例1

ランダムポリプロピレン(MFR=7.0g/10min)100重量部に
15 対し、MBS0.2重量部、サッカリン0.006重量部及び流動パラフィン

0. 1重量部を配合してターブラーシェーカーミキサーにて混合した。

次に2軸押出し機で230℃にて溶融混練し得られたストランドを水冷後切断しペレットを得た。

得られたペレットを成形温度220℃、金型温度40℃にて射出成形し、厚み2mmのポリプロピレン樹脂片を作成し、該樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した。得られた結果を第3表に示す。

実施例2-5

実施例1のサッカリンに代えて、合成例1、2、3または5の化合物（化合物1、2、3または5）を第3表に記載の重量部を配合した以外は、実施例1と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第3表に示す。

比較例1

実施例1のサッカリン0.006重量部を配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第3表に示す。

実施例6

成形温度を250℃とした以外は実施例1と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第3表に示す。

実施例7-11

実施例1のサッカリンに代えて、合成例1、2、3、4または5（化合物1、2、3、4または5）を第3表に記載の重量部を配合し、成形温度を250℃とした以外は実施例1と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第3表に示す。

比較例2

成形温度を250℃とした以外は比較例1と同様にポリプロピレン樹脂片を

作成した。得られた樹脂片のヘース値の測定及び白点について評価した結果を第3表に示す。

第3表

	ジアセタール		改質剤		成形 温度 (°C)	ヘース 値 (%)	白点
	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)			
実施例 1	MBS	0.2	サッカリン	0.006	220	27	◎
実施例 2	MBS	0.2	化合物 1	0.006	220	28	○
実施例 3	MBS	0.2	化合物 2	0.006	220	28	○
実施例 4	MBS	0.2	化合物 3	0.006	220	28	○
実施例 5	MBS	0.2	化合物 5	0.006	220	28	○
比較例 1	MBS	0.2	—	—	220	29	×
実施例 6	MBS	0.2	サッカリン	0.006	250	29	◎
実施例 7	MBS	0.2	化合物 1	0.006	250	30	○
実施例 8	MBS	0.2	化合物 2	0.006	250	30	◎
実施例 9	MBS	0.2	化合物 3	0.006	250	30	◎
実施例 10	MBS	0.2	化合物 4	0.02	250	30	○
実施例 11	MBS	0.2	化合物 5	0.02	250	30	◎
比較例 2	MBS	0.2	—	—	250	31	×

実施例 12-15

MBS 100 重量部とサッカリンを第4表記載の重量部オスター・ブレンダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第4表に示す。

実施例 16-18

攪拌装置を備えている反応容器に第4表記載の重量部のサッカリンとメタノール 120 重量部を加え、攪拌して溶解させた。この溶液に MBS 100 重量部を加え、十分に攪拌・混合した後、メタノールを減圧留去した後、得られた 5 混合物（湿式混合）を十分に乾燥させた。得られた組成物の融点の結果を第4 表に示す。

比較例 3

MBS 100 重量部とサッカリン 0.1 重量部をオスターブレンダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第4表に示す。

10 比較例 4

サッカリン未添加の MBS の融点の結果を第4表に示す。

実施例 19-21

第4表記載のジアセタール 100 重量部にサッカリン 3 重量部をオスターブレンダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第 15 4 表に示す。

比較例 5-7

サッカリン未添加の DBS、EBS 及び 34DMBS の融点の結果を第4表に示す。

第4表

	ジアセタール		改質剤		混合方法	融点 (℃)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
実施例 12	MBS	100	サッカリ	1	乾式	208
実施例 13	MBS	100	サッカリ	3	乾式	204
実施例 14	MBS	100	サッカリ	5	乾式	195
実施例 15	MBS	100	サッカリ	10	乾式	198
実施例 16	MBS	100	サッカリ	1	湿式	219
実施例 17	MBS	100	サッカリ	3	湿式	200
実施例 18	MBS	100	サッカリ	5	湿式	196
比較例 3	MBS	100	サッカリ	0.1	乾式	265
比較例 4	MBS	100	—	—	—	265
実施例 19	DBS	100	サッカリ	3	乾式	189
比較例 5	DBS	100	—	—	—	227
実施例 20	EBS	100	サッカリ	3	乾式	198
比較例 6	EBS	100	—	—	—	252
実施例 21	34DMBS	100	サッカリ	3	乾式	209
比較例 7	34DMBS	100	—	—	—	283

実施例 22—29

MBS 100 重量部と第5表に記載した改質剤及び配合量をオスターブレン

5 ダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第5表に示す。

第5表

	ジアセタール		改質剤		混合方法	融点 (°C)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
実施例22	MBS	100	化合物1	10	乾式	242
実施例23	MBS	100	化合物2	3	乾式	241
実施例24	MBS	100	化合物2	10	乾式	228
実施例25	MBS	100	化合物3	3	乾式	249
実施例26	MBS	100	化合物3	10	乾式	237
実施例27	MBS	100	化合物4	10	乾式	247
実施例28	MBS	100	化合物5	3	乾式	244
実施例29	MBS	100	化合物5	10	乾式	224

実施例30

ランダムポリプロピレン (MFR = 7.0 g / 10 min) 100重量部に
5 対し、実施例12の組成物をジアセタールの純分換算で0.2重量部及び流動
パラフィン0.1重量部を配合してターブラーシェーカーミキサーにて混合し
た。

次に230°Cにて2軸押出し機で溶融混練した後ストランドを水冷後切断し
ペレットを得た。

10 得られたペレットを成形温度220°C、金型温度40°Cにて射出成形し、厚
み2mmのポリプロピレン樹脂片を作成し、該樹脂片のヘーズ値の測定及び白
点について評価した。得られた結果を第6表に示す。

実施例31-36

15 実施例12の組成物に代えて、実施例13、14、15、24、26または
29の組成物をジアセタールの純分換算で0.2重量部配合した以外は実施例

30と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第6表に示す。

実施例37-41

実施例12の組成物に代えて、実施例15、22、23、26または28の組成物をジアセタールの純分換算で0.2重量部配合し、成形温度を250℃とした以外は実施例30と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第6表に示す。

第6表

	改質剤の種類	ジアセタール (純分換算) 添加量 (重量部)	成形温度 (°C)	ヘーズ 値(%)	白点
実施例30	実施例12の組成物	0.2	220	29	○
実施例31	実施例13の組成物	0.2	220	29	◎
実施例32	実施例14の組成物	0.2	220	29	◎
実施例33	実施例15の組成物	0.2	220	28	◎
実施例34	実施例24の組成物	0.2	220	27	○
実施例35	実施例26の組成物	0.2	220	29	○
実施例36	実施例29の組成物	0.2	220	27	○
比較例1	MBS	0.2	220	29	×
実施例37	実施例15の組成物	0.2	250	29	◎
実施例38	実施例22の組成物	0.2	250	29	◎
実施例39	実施例23の組成物	0.2	250	29	◎
実施例40	実施例26の組成物	0.2	250	31	○
実施例41	実施例28の組成物	0.2	250	30	○
比較例2	MBS	0.2	250	31	×

実施例42-46

ランダムポリプロピレン(MFR=7.0g/10min)100重量部に
5 対しMBS0.2重量部、合成例6-10の化合物(化合物6-10)0.0
2重量部及び流動パラフィン0.1重量部を配合してターブラーシェーカーミ
キサーにて混合した。

次に230℃にて2軸押出し機で溶融混練した後、ストランドを水冷後切断しペレットを得た。

得られたペレットを成形温度250℃、金型温度40℃にて射出成形し、厚み2mmのポリプロピレン樹脂片を作成し、該樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した。得られた結果を第7表に示す。

第7表

	ジアセタール		改質剤		成形 温度 (℃)	ヘーズ 値 (%)	白点
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)			
実施例 42	MBS	0.2	化合物 6	0.02	250	30	○
実施例 43	MBS	0.2	化合物 7	0.02	250	29	○
実施例 44	MBS	0.2	化合物 8	0.02	250	30	○
実施例 45	MBS	0.2	化合物 9	0.02	250	30	○
実施例 46	MBS	0.2	化合物 10	0.02	250	30	○
比較例 2	MBS	0.2	—	—	250	31	×

実施例 47-51

10 MBS 100重量部と合成例 6~10 の化合物(化合物 6~10) 10 重量部をオスターブレンダーにて十分に混合(乾式混合)した。得られた組成物の融点の結果を第8表に示す。

第8表

	ジアセタール		改質剤		混合方法	融点(℃)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
実施例47	MBS	100	化合物6	10	乾式	233
実施例48	MBS	100	化合物7	10	乾式	231
実施例49	MBS	100	化合物8	10	乾式	258
実施例50	MBS	100	化合物9	10	乾式	256
実施例51	MBS	100	化合物10	10	乾式	242

実施例52-56

ランダムポリプロピレン (MFR=7.0 g/10 min) 100重量部に
5 対し、実施例47-51の組成物をジアセタールの純分換算で0.2重量部及び流動パラフィン0.1重量部を配合してターブラーシェーカーミキサーにて混合した。

次に230℃にて2軸押出し機で溶融混練し、ストランドを水冷後切断しペレットを得た。

10 得られたペレットを成形温度250℃、金型温度40℃にて射出成形し、厚み2mmのポリプロピレン樹脂片を作成し、該樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した。得られた結果を第9表に示す。

第9表

	改質剤の種類	ジアセタール (純分換算) 添加量 (重量部)	成形温度 (°C)	ヘーズ 値(%)	白点
実施例 5 2	実施例 4 7 の組成物	0. 2	2 5 0	3 0	○
実施例 5 3	実施例 4 8 の組成物	0. 2	2 5 0	3 0	◎
実施例 5 4	実施例 4 9 の組成物	0. 2	2 5 0	3 1	○
実施例 5 5	実施例 5 0 の組成物	0. 2	2 5 0	3 0	◎
実施例 5 6	実施例 5 1 の組成物	0. 2	2 5 0	3 0	◎
比較例 2	M B S	0. 2	2 5 0	3 1	×

実施例 5 7

34DMBS 100重量部とサッカリント10重量部をオスターブレンダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第10表に示す。

第10表

	ジアセタール		改質剤		混合 方法	融点 (°C)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
実施例 2 1	34DMBS	1 0 0	サッカリント	3	乾式	2 0 5
実施例 5 7	34DMBS	1 0 0	サッカリント	1 0	乾式	1 9 7
比較例 7	34DMBS	1 0 0	—	—	—	2 8 3

実施例 58-59

実施例 12 の組成物に代えて、実施例 21 または実施例 57 の組成物をジアセタールの純分換算で 0.2 重量部配合した以外は実施例 30 と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られたポリプロピレン樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第 11 表に示す。

比較例 8

MBS を 34DMBS にした以外は比較例 1 と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第 11 表に示す。

10

第 11 表

	改質剤の種類	ジアセタール (純分換算) 添加量 (重量部)	成形温度 (°C)	ヘーズ 値 (%)	白点
実施例 58	実施例 21 の組成物	0.2	220	25	○
実施例 59	実施例 57 の組成物	0.2	220	25	◎
比較例 8	34DMBS	0.2	220	24	×

実施例 60

実施例 1 のサッカリンに代えて、アスコルビン酸 0.02 重量部を配合した以外は実施例 1 と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第 12 表に示す。

実施例 61

実施例 1 のサッカリンに代えて、アスコルビン酸パルミチン酸エステル 0.02 重量部を配合した以外は実施例 1 と同様にポリプロピレン樹脂片を作成し

た。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第12表に示す。

第12表

	ジアセタール		改質剤		成形 温度 (°C)	ヘーズ 値 (%)	白点
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)			
実施例 60	MBS	0.2	アスコルビン酸	0.02	220	29	◎
実施例 61	MBS	0.2	アスコルビン酸パルミチン酸エステル	0.02	220	28	◎
比較例 1	MBS	0.2	—	—	220	29	×

5

実施例 62-67

MBS 100重量部とアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸パルミチン酸エステル、デヒドロアスコルビン酸、D-ガラクトノ-1、4-ラクトンまたはD-グルコノ-1、5-ラクトン10重量部をオスタープレンダーにて十分に混合（乾式混合）した。得られた組成物の融点の結果を第13表に示す。

10

第13表

	ジアセタール		改質剤		混合方法	融点(℃)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
実施例 62	MBS	100	アスコルビン酸	10	乾式	195
実施例 63	MBS	100	イソアスコルビン酸	10	乾式	174
実施例 64	MBS	100	アスコルビン酸パルミチン酸 エステル	10	乾式	208
実施例 65	MBS	100	デヒドロアスコルビン酸	10	乾式	207
実施例 66	MBS	100	D-ガラクトノ-1,4-ラクトン	10	乾式	228
実施例 67	MBS	100	D-グルコノ-1,5-ラクトン	10	乾式	227
比較例 4	MBS	100	—	—	—	265

実施例 68-69

実施例 12 の組成物に代えて、実施例 60 または実施例 62 の組成物をジアセタールの純分換算で 0.2 重量部配合した以外は実施例 30 と同様にポリプロピレン樹脂片を作成した。得られた樹脂片のヘーズ値の測定及び白点について評価した結果を第 14 表に示す。

第14表

	改質剤の種類	ジアセタール (純分換算) 添加量 (重量部)	成形温度 (℃)	ベース 値(%)	白点
実施例68	実施例66の組成物	0.2	220	28	◎
実施例69	実施例67の組成物	0.2	220	28	◎
比較例 1	M B S	0.2	220	29	×

産業上の利用可能性

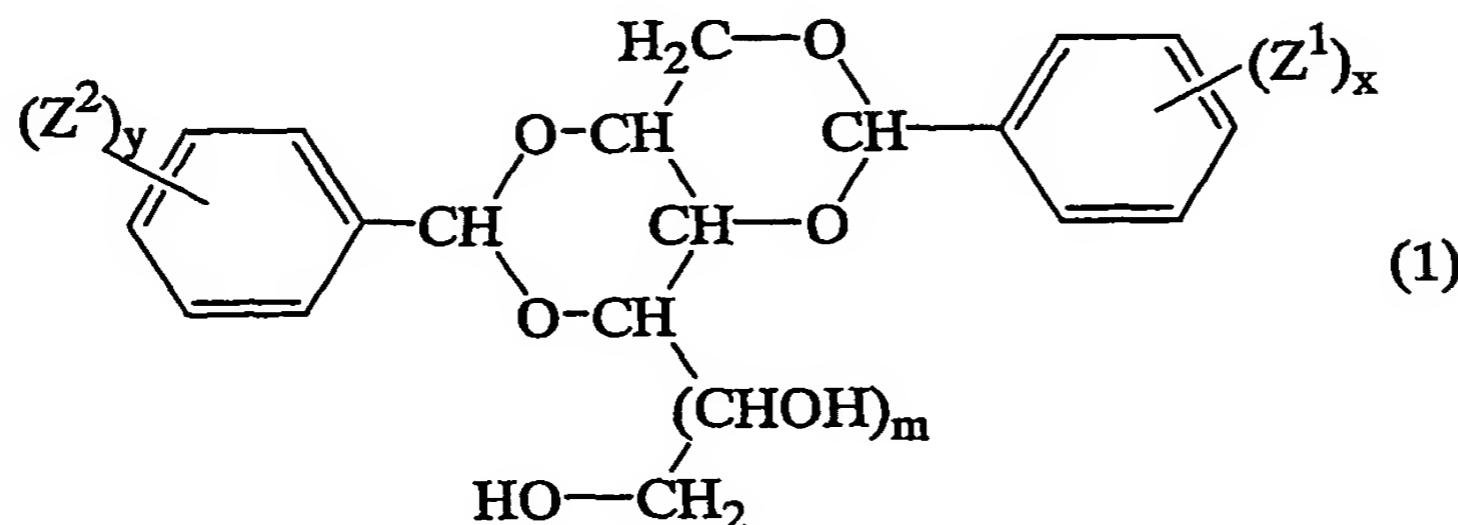
本発明によれば、一般式(1)で表されるジアセタール類に、改質剤を併用することにより、低温度での成形加工においても本来のジアセタール類による透明性を損なうことなく、白点がほとんど生じない透明なポリオレフィン系樹脂組成物を得ることができるので、製造も容易で、経済性にも優れたポリオレフィン系樹脂組成物として有用である。

本出願は日本で出願された特願2002-369016を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。また、本明細書において引用された特許および特許出願を含む文献は、引用したことによってその内容のすべてが開示されたと同程度に本明細書中に組み込まれるものである。さらに、本発明は、前述の説明および実施例に特に記載した以外も、実行できることは明らかであるので、上述の教示に鑑みて、本発明の多くの改変および変形が可能であり、従ってそれらも本件添付の請求の範囲の範囲内のものである。

請求の範囲

1. (a) ポリオレフィン系樹脂と、(b) 一般式 (1)

5

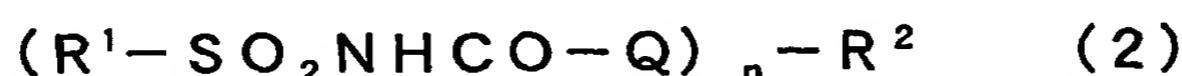


10

(式中、 Z^1 および Z^2 は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ニトロ基およびアミド基からなる群より選択される少なくとも一種の原子または1価の有機基を示す。 x および y は、1～5を表し、 m は、0または1を表す。)で表される少なくとも一種のジアセタール類と、(c) 改質剤から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

15

2. 改質剤が、一般式 (2)



20

(Qは、直接結合、-O-または-NH-を示し、 n は1または2を示し、 R^1 によって示される基は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基を示し、 R^2 によって示される基は、 n が1の場合には、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数

25

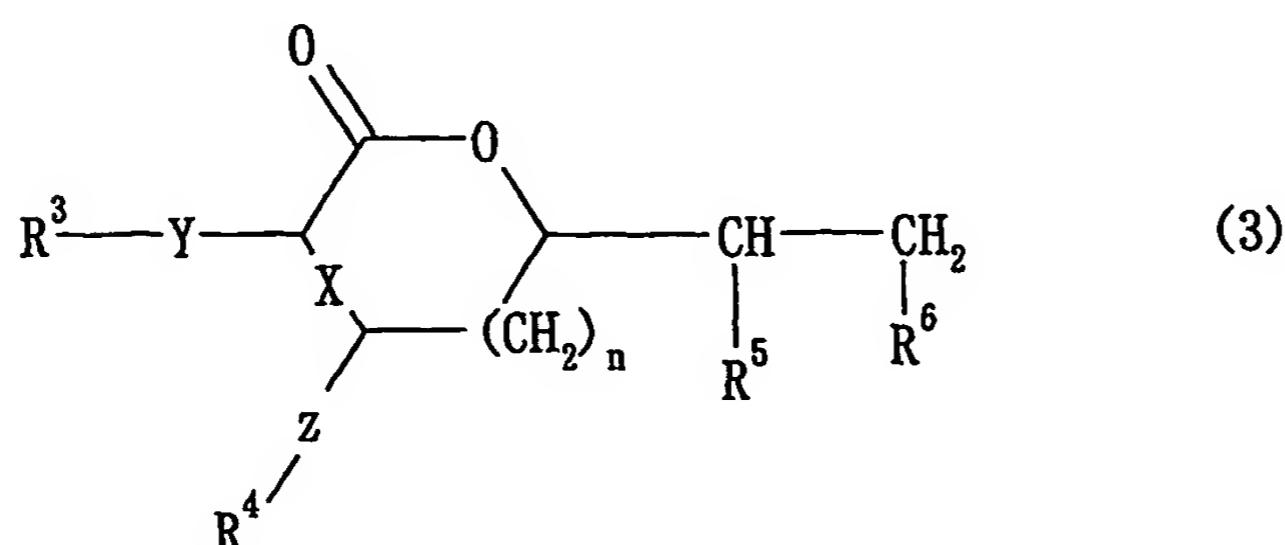
1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、nが2の場合には、炭素数2～18のアルキレン基、炭素数7～9のフェニルアルキレン基、炭素数5～8のシクロアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキレン基、フェニレン基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニレン基を示し、R¹とR²が芳香環のいずれかの位置と結合し環を形成していてもよい。)で表されるスルホンアミド化合物から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とする請求の範囲
第1項記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

10

3. スルホンアミド化合物が、N-ペンソイル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、N-フェニルアセチル-4-メチルベンゼンスルホンアミド、N-ペンソイルメタンスルホンアミド、O-ベンゾイックスルフィミド、N-(2-メチルフェノキシカルボニル)-4-メチルベンゼンスルホンアミド、1,2-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルアミノ)エタンおよび1,4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルアミノカルボニルオキシメチル)ベンゼンから選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第2項記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

15

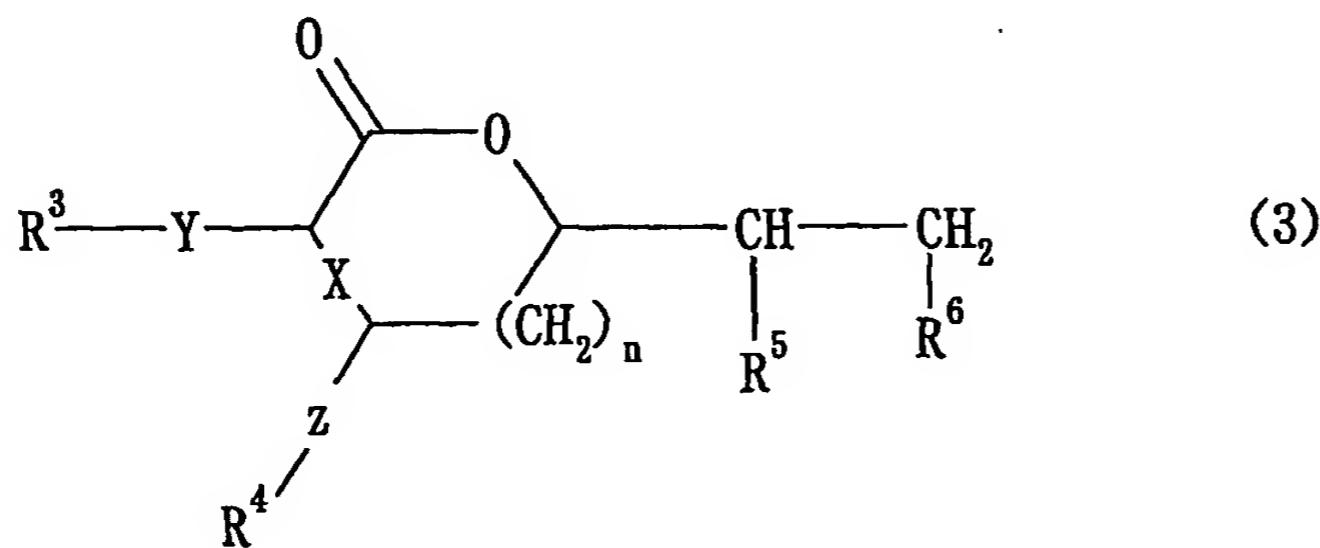
4. 改質剤が、一般式(3)



(式中、X、Y、Zは単結合または二重結合を示し、nは0または1を示し、R³、R⁴は、それぞれ独立して、酸素、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示し、R⁵、R⁶、それぞれ独立して、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

10

5. 一般式 (3)



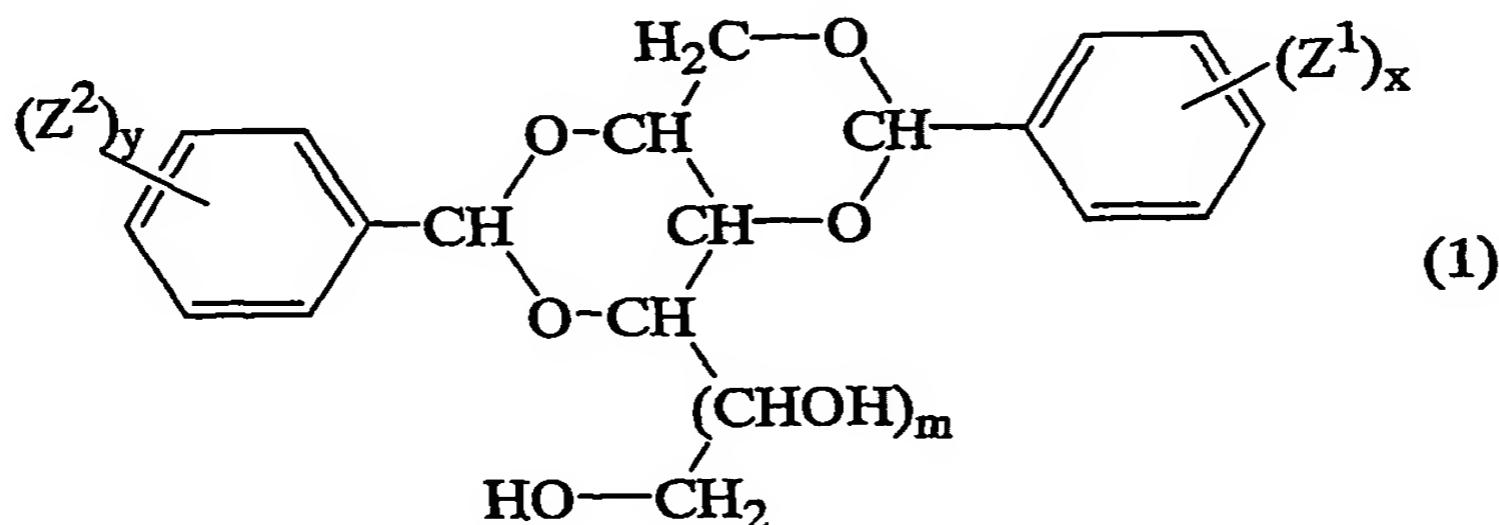
15

20

(式中、X、Y、Zは単結合または二重結合を示し、nは0または1を示し、R³、R⁴は、それぞれ独立して、酸素、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示し、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。)で表される化合物が、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、アスコルビン酸パルミチン酸エステル、D-グルコノ-1, 5-ラ

クトン、D-ガラクトノ-1、4-ラクトンから選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第4項記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

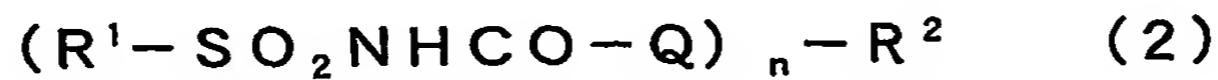
6. 一般式 (1)



10 (式中、Z¹およびZ²は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ニトロ基およびアミド基からなる群より選択される少なくとも一種の原子または1価の有機基を示す。xおよびyは、1～5を表し、mは、0または1を表す。) で表される少なくとも一種のジアセタール、および改質剤から選ばれる少なくとも一種が配合されていることを特徴とするジアセタール組成物。

15

7. 改質剤が、一般式 (2)

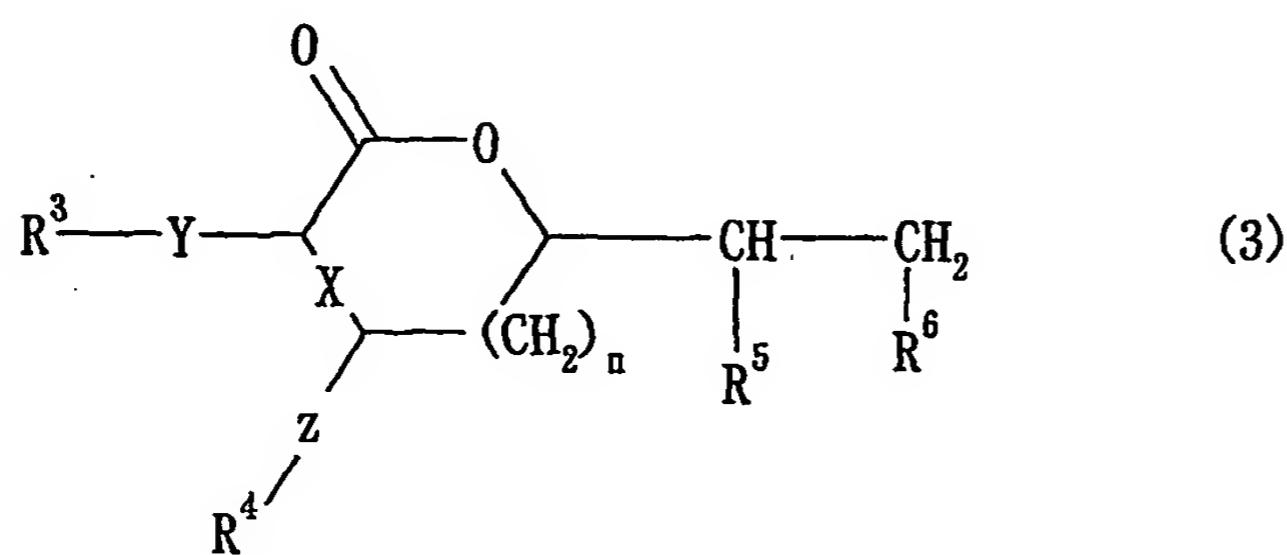


20 (Qは、直接結合、-O-または-NH-を示し、nは1または2を示し、R¹によって示される基は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基を示し、R²によって示される基は、nが1の場合には、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数

25

1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、nが2の場合には、炭素数2～18のアルキレン基、炭素数7～9のフェニルアルキレン基、炭素数5～8のシクロアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキレン基、フェニレン基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニレン基を示し、R¹とR²が芳香環のいずれかの位置と結合し環を形成していてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のジアセタール組成物。

10 8. 改質剤が一般式(3)



(式中、X、Y、Zは単結合または二重結合を示し、nは0または1を示し、R³、R⁴は、それぞれ独立して、酸素、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示し、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、水酸基、その水酸基と無機酸もしくは有機酸とのエステル基、その水酸基と糖との配糖体基、その水酸基とケトンとのケタール基またはその水酸基とアルデヒドとのアセタール基を示す。)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のジアセタール組成物。

9. 改質剤の配合量が、ジアセタール組成物100重量部に対して、0.4～20重量部であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のジアセタール組成物。
- 5 10. ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、請求の範囲第6項記載のジアセタール組成物を0.05～5重量部含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C08L23/00, C08K5/1575, C08K5/435

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 02/34827 A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 02 May, 2002 (02.05.02), Full descriptions & AU 1093902 A	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	WO 99/18108 A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 15 April, 1999 (15.04.99), Full descriptions & EP 962459 A1 & US 6245843 B1 & US 2002-28864 A1	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	JP 10-60165 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 November, 2003 (17.11.03)	Date of mailing of the international search report 02 December, 2003 (02.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13208

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-286788 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	JP 9-286787 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	JP 7-278374 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	JP 3-68579 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1991 (25.03.91), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8
X A	JP 64-75490 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 22 March, 1989 (22.03.89), Full descriptions (Family: none)	1, 6, 9, 10 2-5, 7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00, C08K5/1575, C08K5/435

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/34827 A1 (新日本理化株式会社) 2002. 05. 02, 全明細書	1, 6, 9, 10
A	& AU 1093902 A	2-5, 7, 8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J 9362



電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	WO 99/18108 A1 (新日本理化株式会社) 1999.04.15, 全明細書	1, 6, 9, 10
A	& EP 962459 A1 & US 6245843 B1 & US 2002-28864 A1	2-5, 7, 8
X	JP 10-60165 A (新日本理化株式会社) 1998.03.03, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8
X	JP 9-286788 A (新日本理化株式会社) 1997.11.04, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8
X	JP 9-286787 A (新日本理化株式会社) 1997.11.04, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8
X	JP 7-278374 A (新日本理化株式会社) 1995.10.24, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8
X	JP 3-68579 A (新日本理化株式会社) 1991.03.25, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8
X	JP 64-75490 A (新日本理化株式会社) 1989.03.22, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10
A		2-5, 7, 8